

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

23.03.00

Ekv

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 2月25日

REC'D 07 APR 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第048243号

出 願 人

Applicant (s):

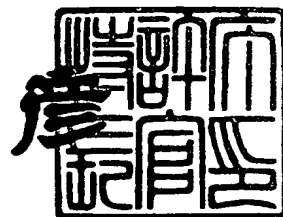
三菱レイヨン株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3014908

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110105000

【提出日】 平成11年 2月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F230/02
C08F220/18
F16F 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 中村 博樹

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 沢野 哲哉

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 田口 栄一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

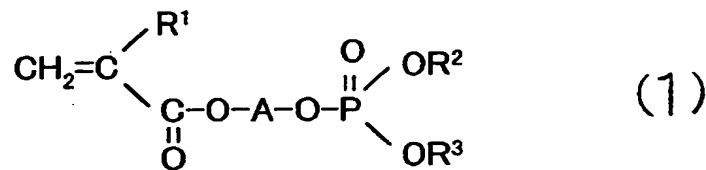
【書類名】 明細書

【発明の名称】 共重合体、及び制振用部品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示される少なくとも一種のリン酸エステル単量体 (a) 単位 20 ～ 100 重量%、少なくとも一種の (メタ) アクリレート単量体 (b) 単位 0 ～ 80 重量% 及びこれらと共重合可能な他の単量体単位 (c) 0 ～ 30 重量% からなる共重合体。

【化 1】



(ただし、式中の R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素原子あるいは炭素数が 1 ～ 8 であるアルキル基もしくはアルキルエーテル基またはアリール基を、A は炭素数が 2 ～ 14 であるアルキレン基またはポリオキシアルキレン基を示す。)

【請求項 2】 請求項 1 に記載の共重合体からなる制振用部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、制振性、難燃性及び透明性に優れた共重合体と、その共重合体からなる制振用部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、金属などの振動を低減するために高分子粘弾性挙動を利用した高分子制振材料が多く利用されている。通常、制振材料は金属などの硬質基材に接着して使用されることから、接着性良好なアクリル樹脂系の制振材料の検討が多くなされてきた。例えば、特開平 4 - 202586 号公報にはアルキル基の炭素数

が 8～12 のアクリル酸アルキルエステルを必須とする主モノマー 75～92 重量%と、単独で重合した場合の重合体のガラス転移温度（以下、適宜「T_g」という）が 50℃以上となるカルボキシル基含有モノマー 8～25 重量%との架橋性共重合体が開示されている。

【0003】

近年では、制振材料の用途も多様化し、従来の制振性に加えて透明性、剛性、耐衝撃性、耐候性など各種性能を有することが必要となってきた。特にアクリル系制振材料においては難燃性が要求されることが多く、制振性と難燃性を備えた制振材料が望まれている。

【0004】

通常、樹脂の難燃性は難燃剤の配合により付与される。難燃剤としてリン系、窒素系、ハロゲン系などの有機系難燃剤や三酸化アンチモンや水酸化アルミニウムなどの無機系難燃剤を用い、これらを樹脂にブレンドする方法が一般的である。しかし難燃性の効果を高めるために難燃剤を大量に添加すると、樹脂表面に難燃剤がブリードして透明性を損なったり、機械強度などの他の物性を著しく低下させるという問題がある。さらに、ハロゲン化物を難燃剤として使用した場合は、その有毒性が指摘されていた。これらの問題を解消すべく種々の検討がなされており、例えば、特開平 7-82324 号公報には単独で重合した場合に透明な重合体を生成しうる単量体と、リンを含む重合性不飽和二重結合を有する単量体との共重合体が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平 7-82324 号公報の共重合体は主にグレージング用途の硬質材料であり、難燃性と制振性とを同時に必要とする用途には適用できなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

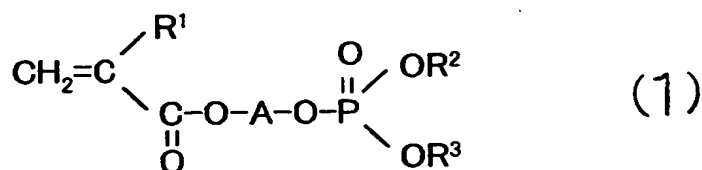
本発明者らは、上記問題点に関して鋭意検討した結果、特定構造のリン含有化合物を（メタ）アクリレート単量体と共重合させることで透明性、難燃性及び制

振性を付与できることが分かり、本発明をするに至った。

【0007】

すなわち本発明の要旨は、下記一般式（1）で示される少なくとも一種のリン酸エステル単量体（a）単位 20～100 重量%、少なくとも一種の（メタ）アクリレート単量体（b）単位 0～80 重量%及びこれらと共重合可能な他の単量体単位（c）0～30 重量%からなる共重合体にある。

【化2】



（ただし、式中の R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素原子あるいは炭素数が 1～8 であるアルキル基もしくはアルキルエーテル基またはアリール基を、A は炭素数が 2～14 であるアルキレン基またはポリオキシアルキレン基を示す。）

また本発明の要旨は、前記の共重合体からなる制振用部品にある。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の共重合体を構成するリン酸エステル単量体（a）は一般式（1）で示され、例えば、（2-ヒドロキシエチル）アクリレートアシッドホスフェート、（2-ヒドロキシルエチル）メタクリレートアシッドホスフェート、（2-ヒドロキシプロピル）アクリレートアシッドホスフェート、（2-ヒドロキシプロピル）メタクリレートアシッドホスフェート、（3-ヒドロキシプロピル）アクリレートアシッドホスフェート、（3-ヒドロキシプロピル）メタクリレートアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートなどが挙げられる。これらは2種以上の併用もできる。

【0009】

これらのなかでも共重合性、他の単量体との相溶性などの点からジフェニル-

2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートが好ましく、少なくとも一種のリン酸エステル単量体としては、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート単独または、これと前記の他のリン酸エステル単量体との併用が好ましい。

【0010】

本発明の共重合体は上記リン酸エステル単量体 (a) 単位を20重量%以上含有するものである。20重量%未満では、十分な難燃性を得ることができない。25重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。一方、上限は90重量%以下であることが好ましく、80重量%以下であることがより好ましい。

【0011】

本発明において (メタ) アクリレート単量体 (b) としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらは2種以上を併用することもできる。

【0012】

本発明の共重合体は上記 (メタ) アクリレート単量体 (b) 単位を0~80重量%含有するものである。接着性及び制振性を考慮すれば、10~80重量%が好ましく、20~80重量%がより好ましい。

【0013】

本発明において他の単量体 (c) は特に制限されない。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド等のマレイミド誘導体、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ基含有単量体、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の窒素含有単量体、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体、スチレン、

α -メチルスチレン等のスチレン系単量体などが使用できる。本発明の共重合体は、その物性を低下させない範囲内で、他の単量体(c)単位を0~30重量%含有させることができる。

【0014】

本発明の共重合体は架橋していることが好ましく、必要に応じて架橋性単量体単位を含有させることができる。代表的な架橋性単量体としては、エチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0015】

また、本発明の共重合体のT_gは80℃以下であることが好ましい。T_gが高すぎると、制振性が著しく低下するため好ましくない。T_gは50℃以下であることがより好ましく、20℃以下であることが特に好ましい。

【0016】

また、環境汚染を考慮すれば本発明の共重合体はハロゲン原子を含んでいないことが好ましい。

【0017】

本発明の共重合体は乳化重合、溶液重合、塊状重合等の公知の方法で製造できる。特に塊状重合が好ましく、この場合、少なくとも一種のリン酸エステル単量体(a)20~100重量%と(メタ)アクリレート単量体(b)0~80重量%と他の単量体(c)0~30重量%との混合物、もしくはこれらの混合物を予め重合した重合体と単量体混合物とからなるシラップにラジカル重合開始剤を加え重合性原料として、重合する。

【0018】

ラジカル重合開始剤としては、公知のアゾ化合物あるいは有機過酸化物等が使用できる。アゾ化合物としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等を挙げられる。有機過酸化物

としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。また、レドックス系の重合開始剤、例えば有機過酸化物とアミン類との組み合わせも用いることができる。

【0019】

また必要に応じて、連鎖移動剤、着色剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、帯電防止剤、ゴム状重合体、無機フィラーなどの充てん剤等を添加することができる。

【0020】

上述した重合性原料を、周辺部をガスケットでシールし対向させた2枚の無機ガラス板または金属板の間に注入して加熱重合して板状重合体を得たり、任意に型取られた基材中に注入してそのまま重合することができる。

【0021】

本発明の共重合体は特に金属等の硬質基材の制振性に優れており、2枚の硬質基材の間に積層された構造、硬質基材の中空部に充填された構造、硬質基材に積層された構造等の制振用部品として使用できる。その用途としてはエンジン回りやボディー等の自動車分野、洗濯機やエアコン等の家電分野、プリンターやパソコン等のOA機器分野、測定器機器等の精密機械分野、地震用ダンパーや配管接続等の建築分野などが挙げられる。

【0022】

【実施例】

次に、実施例によってさらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。各実施例において、特記の無い限り「部」は重量部を意味する。また、実施例における各物性は下記の方法により評価した。

【0023】

1) ガラス転移温度 (T_g)

得られた共重合体の T_g を示差走査熱量計 DSC200 (セイコー電子工業 (株) 製) により測定した。

【0024】

2) $\tan \delta$

得られた共重合体を 3 mm 厚、直径 2.5 cm の円錐状に切り取り、レオメー

ター RDA-700 (レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー (株) 製) を用いて 10 Hz、25℃ における $\tan \delta$ を測定した。

【0025】

【実施例 1】

ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート (大八化学、商品名 MR260) 53 部と、2-エチルヘキシルアクリレート 47 部との混合物に重合開始剤 t-ヘキシルパーオキシピバレート 0.2 部を加え重合性原料とした。この原料を減圧にして溶存空気を除去した後、周辺部をガスケットでシールし、シリコンフィルムを内側表面に貼り付けた 2 枚のステンレスにより形成された厚さ 4.2 mm のセル中に注入した。65℃ の温水雰囲気下で 120 分間重合し、100℃ の空気雰囲気下で 60 分間さらに重合し厚さ 3 mm の板状重合体を得た。この板状重合体の難燃性を UL-94 規格に準じて測定したところ、V-0 であった。

【0026】

【実施例 2】

混合物として、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート 53 部と 2-エチルヘキシルアクリレート 27 部及びメチルメタクリレート 20 部を用い、重合開始剤としてアゾヒスイソブチロニトリル 0.065 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして板状重合体を得た。

【0027】

【実施例 3】

混合物として、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート 43 部、2-エチルヘキシルアクリレート 47 部、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート (城北化学、商品名 JPA-514) 10 部、を用いた以外は実施例 1 と同様にして板状重合体を得た。

【0028】

【実施例 4】

混合物として、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート 30 部とブチルアクリレート 70 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして板状重合

体を得た。

【0029】

これらの板状重合体の T_g および $\tan \delta$ を表 1 に示す。

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート	53	53	43	30
2-エチルヘキシルアクリレート	47	27	47	0
メチルメタクリレート	0	20	0	0
ブチルアクリレート	0	0	0	70
2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート	0	0	10	0
ガラス転移温度 (°C)	-35	-5	-39	-30
$\tan \delta$ (25°C)	0.8	1.2	0.8	0.8

【発明の効果】

本発明の共重合体は、透明性、難燃性及び制振性のバランスに優れたものであり、制振材、遮音板、塗料、接着剤、各種改質剤等様々な分野で利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

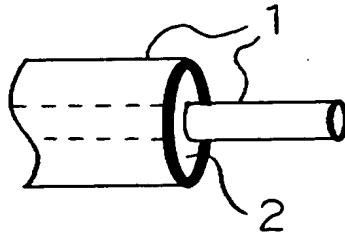
本発明の共重合体からなる制振用部品の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 鋼管
- 2 中空形状の共重合体

【書類名】 図面

【図 1】



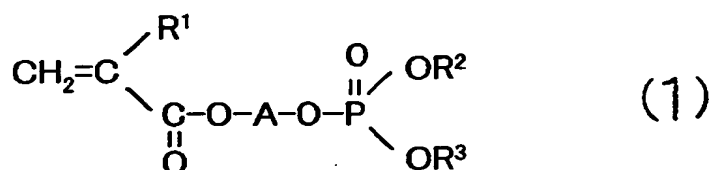
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性、難燃性及び制振性に優れた共重合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で示される少なくとも一種のリン酸エステル単量体（a）単位 2 0 ～ 1 0 0 重量％、少なくとも一種の（メタ）アクリレート単量体（b）単位 0 ～ 8 0 重量％及びこれらと共重合可能な他の単量体単位（c） 0 ～ 3 0 重量％からなる共重合体。

【化 1】



（ただし、式中の R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素原子あるいは炭素数が 1 ～ 8 であるアルキル基もしくはアルキルエーテル基またはアリール基を、A は炭素数が 2 ～ 1 4 であるアルキレン基またはポリオキシアルキレン基を示す。）

【選択図】 図 1

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	平成11年 特許願 第048243号
受付番号	59900169622
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成11年 3月16日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【図面の簡単な説明】の欄が改行されていないため。

訂正前内容

。【図面の簡単な説明】

訂正後内容

。

【図面の簡単な説明】

特平 11-048243

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名 三菱レイヨン株式会社